

(1)
①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3544551 A1**

⑤ Int. Cl. 4:
C08 G 63/22
C 08 G 63/34
C 08 G 63/16

⑳ Aktenzeichen: P 35 44 551.3
㉑ Anmeldetag: 17. 12. 85
㉒ Offenlegungstag: 19. 6. 87

DE 3544551 A1

㉓ Anmelder:
Davy McKee AG, 6000 Frankfurt, DE

㉔ Erfinder:
Heinze, Helmut, 6000 Frankfurt, DE; Wilhelm, Fritz,
6367 Karben, DE

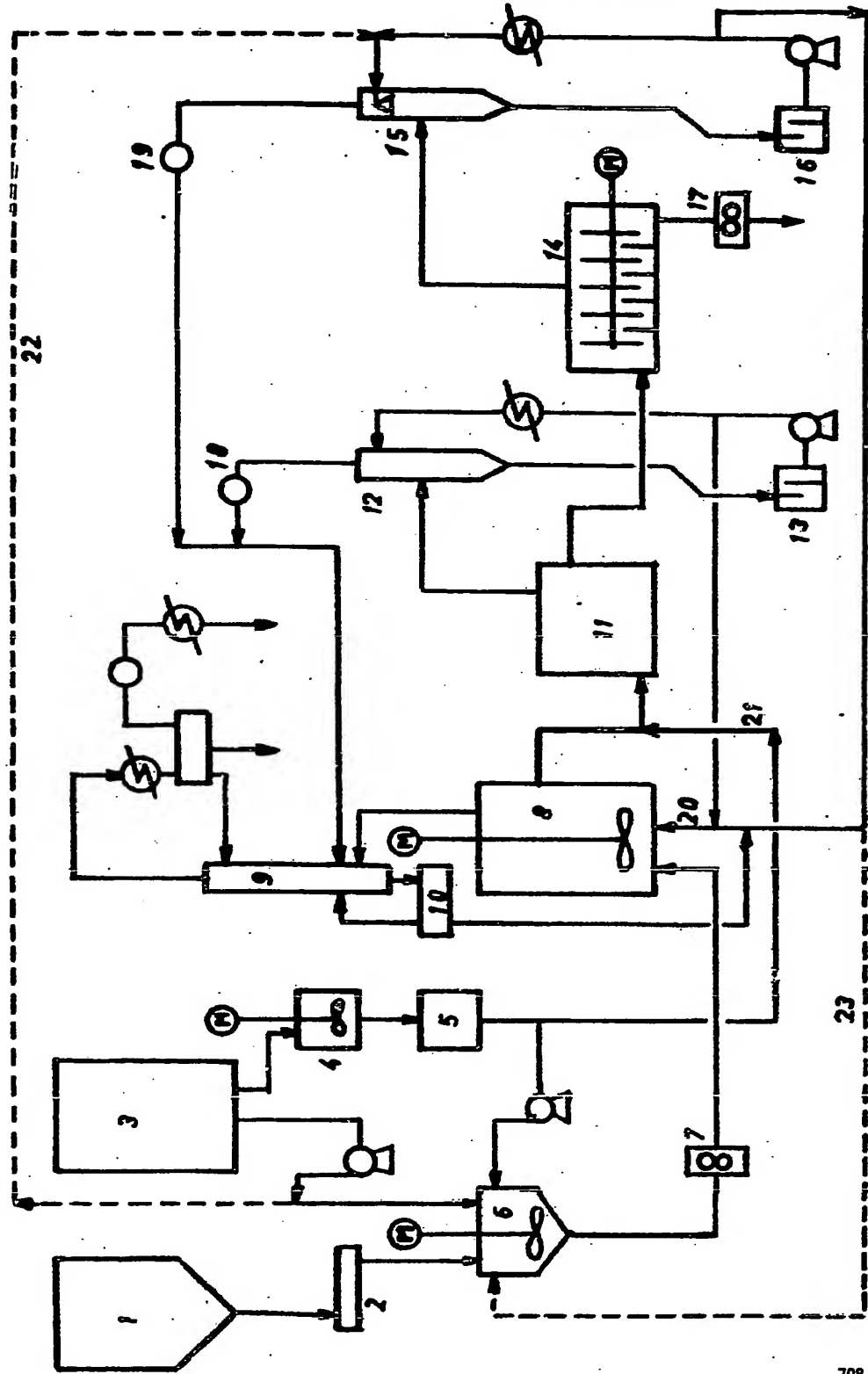
⑤4 Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylenterephthalat

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylenterephthalat durch direkte Veresterung von Terephthalatsäure und 1,4-Butandiol in Gegenwart von zinn- und/oder titanhaltigen Katalysatoren bei bevorzugten Temperaturen von 235 bis 250°C und bevorzugten Drücken von 0,3 bis 0,6 bar in der 1. Stufe - bei minimaler Bildung von Tetrahydrofuran - sowie anschließende Vorkondensation und Polykondensation unter verringertem Druck.

DE 3544551 A1

3544551

Numer: 35 44 551
 Int. Cl.⁴: C 08 G 63/22
 Anmeldetag: 17. Dezember 1985
 Offenlegungstag: 19. Juni 1987



Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylenterephthalat durch Veresterung von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol in Gegenwart von Organozinn- und/oder Organotitan-Verbindungen und nachfolgende Polykondensation des erhaltenen Veresterungsproduktes, dadurch gekennzeichnet,
 - a) daß man die Terephthalsäure in Form einer Paste gemeinsam mit kaltem 1,4-Butandiol und dem Katalysator in die 1. Stufe kontinuierlich einspeist,
 - b) daß man das in der 1. Stufe und in den nachfolgenden Stufen abdestillierte 1,4-Butandiol, nach Abtrennung von Wasser und Tetrahydrofuran, in die 1. Stufe zurückführt,
 - c) daß man in die 1. Stufe Terephthalsäure und frisches sowie zurückgeführtes 1,4-Butandiol im Molverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 3,8, vorzugsweise von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5, einspeist,
 - d) daß man die Veresterung in der 1. Stufe bei Temperaturen von 225 bis 260°C, vorzugsweise bei 235 bis 250°C, durchführt,
 - e) daß man die Veresterung in der 1. Stufe bei absoluten Drücken von 0,1 bis maximal 1 bar, vorzugsweise bei 0,3 bis 0,6 bar, durchführt,
 - f) daß man das Veresterungsprodukt aus der 1. Stufe in einer 2. Stufe bei Temperaturen von 230 bis 260°C und bei Drücken von 10 bis 200 mbar vorkondensiert und
 - g) daß man das erhaltene Vorkondensat in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen von 240 bis 265°C und bei Drücken von 0,25 bis 25 mbar kontinuierlich polykondensiert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in die 2. Stufe eine Lösung des Organozinn- oder Organozinn-Katalysators in 1,4-Butandiol kontinuierlich einspeist, in Mengen zwischen 0,002 und 0,02 Gew.-% Ti oder Sn bezogen auf Terephthalsäure.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Tetrabutyl-o-titanat verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator eine Alkylzinnsäure oder deren Anhydrid verwendet.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Temperatur des Vorkondensates vor Eintritt in die Polykondensations-Stufe mit Hilfe eines Wärmetauschers absenkt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die kontinuierliche Vorkondensation und Polykondensation einstufig, in nur einem Reaktionsapparat durchführt.

Beschreibung

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylenterephthalat, ausgehend von Terephthalsäure und 1,4-Butandiol.
- Die diskontinuierliche Durchführung der Veresterung von Terephthalsäure und 1,4-Butandiol wurde schon mehrfach in Patentschriften beschrieben, desgleichen die darauf folgende diskontinuierliche Polykondensation des Veresterungsproduktes.
- Es ist auch bekannt, die Veresterung von Terephthalsäure mit Diolen, wie 1,4-Butandiol, und auch die anschließende Polykondensation in Gegenwart von titanhaltigen Katalysatoren diskontinuierlich durchzuführen, wie z. B. nach der DE-OS 22 10 655.
- Es ist ebenfalls bekannt, eine solche Veresterung in Gegenwart von zinnhaltigen Katalysatoren durchzuführen, wie z. B. nach der US-PS 39 36 421 und nach der US-PS 43 29 444.
- In einigen Patentschriften wird darauf hingewiesen, daß man die beanspruchten Verfahrensparameter auch auf einen kontinuierlichen Prozeß übertragen könne, ohne dies durch entsprechende Beispiele zu belegen oder die Durchführbarkeit aufzuzeigen.
- Es wird in der Regel angestrebt, den Prozeß der Veresterung und der Polykondensation so durchzuführen, daß möglichst wenig Nebenreaktionen auftreten bzw. daß möglichst wenig 1,4-Butandiol (welches erheblich teurer ist als die Terephthalsäure) durch die Bildung von Tetrahydrofuran (THF) verlorengeht, was besonders kritisch in der 1. Stufe, d. h. während der Veresterungsreaktion, ist.
- Die für die diskontinuierlichen Veresterungen von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol gemäß dem Stand der Technik (z. B. DE-AS 11 35 660, DE-OS 21 20 092, DE-OS 26 21 099, EP-PS 00 46 670) als optimal erkannten Parameter-Kombinationen, insbesondere bezüglich Mol-Verhältnis, Temperatur und Druck in der 1. Stufe, erwiesen sich jedoch bei kontinuierlicher Ausführung des Prozesses als keinesfalls günstig bzw. akzeptabel. Ein Grund hierfür ist in der im wesentlichen unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung der Reaktionsgemische bei diskontinuierlicher und kontinuierlicher Fahrweise zu sehen. Auch besteht ein Zusammenhang mit der Hydrolyseempfindlichkeit der verwendeten Katalysatoren, d. h. mit der Abnahme ihrer katalytischen Wirksamkeit durch partielle Umsetzung mit dem bei der Veresterung und bei der THF-Bildung entstehenden Wasser.
- Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, ein kontinuierliches und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Polybutylenterephthalat aus Terephthalsäure und 1,4-Butandiol zu entwickeln, bei dem möglichst geringe Anteile vom 1,4-Butandiol durch Nebenreaktionen, insbesondere durch die Bildung von Tetrahydrofuran (THF), verlorengehen. Das betrifft hauptsächlich die Durchführung der 1. Stufe, d. h. der Veresterung von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol.
- Es galt demnach, technisch und zugleich wirtschaftlich realisierbare Bedingungen aufzufinden, unter denen speziell bei kontinuierlicher Ausführung des Prozesses ein Veresterungsprodukt entsteht, das anschließend kontinuierlich bis zu hohen Viskositäten polykondensiert werden kann, bei minimalisierter THF-Bildung im gesamten Veresterungs- und Polykondensationsprozeß.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von hochmolekularem Polybutylenterephthalat durch Veresterung von Terephthalsäure mit 1,4-Butandiol in Gegenwart von Organozinn- und/oder Organotitan-Verbindungen und nachfolgende Polykondensation des erhaltenen Veresterungsproduktes, welches dadurch gekennzeichnet ist,

- a) daß man die Terephthalsäure in Form einer Paste gemeinsam mit kaltem 1,4-Butandiol und dem Katalysator in die 1. Stufe kontinuierlich einspeist,
- b) daß man das in der 1. Stufe und in den nachfolgenden Stufen abdestillierte 1,4-Butandiol, nach Abtrennung von Wasser und Tetrahydrofuran, in die 1. Stufe zurückführt,
- c) daß man in die 1. Stufe Terephthalsäure und frisches sowie zurückgeführtes 1,4-Butandiol im Molverhältnis von 1 : 2 bis 1 : 3,8, vorzugsweise von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5, einspeist,
- d) daß man die Veresterung in der 1. Stufe bei Temperaturen von 225 bis 260°C, vorzugsweise bei 235 bis 250°C, durchführt,
- e) daß man die Veresterung in der 1. Stufe bei absoluten Drücken von 0,1 bis maximal 1 bar, vorzugsweise bei 0,3 bis 0,6 bar, durchführt,
- f) daß man das Veresterungsprodukt aus der 1. Stufe in einer 2. Stufe bei Temperaturen von 230 bis 260°C und bei Drücken von 10 bis 200 mbar vorkondensiert, und
- g) daß man das erhaltene Vorkondensat in einem üblichen Polykondensationsapparat bei Temperaturen von 240 bis 265°C und bei Drücken von 0,25 bis 25 mbar kontinuierlich polykondensiert.

Zum Einsatz gelangen die als Veresterungs- und Polykondensationskatalysatoren bekannten Organotitan- und/oder Organozinnverbindungen wie Tetraäthyl-*o*-titanat und Alkylzinnäuren oder die Anhydride der letzteren. Erforderlich sind Katalysatormengen von 0,005 bis 0,2 Gew.%, bevorzugt 0,02 bis 0,08 Gew.% Titan und/oder Zinn, bezogen auf die eingesetzte Terephthalsäure. Der Katalysator wird zweckmäßig in wasserfreiem 1,4-Butandiol aufgelöst, gegebenenfalls unter Erwärmen bis auf etwa 80°C, und zusammen mit der Terephthalsäure und weiterem 1,4-Butandiol in den Pastenmischer gegeben und danach in die 1. Stufe des Prozesses eingespeist.

Zur Erreichung besonders hoher Viskositäten des Polybutylenterephthalates, z. B. von Intrinsic-Viskositäten oberhalb 1,15, kann es erforderlich sein, eine gewisse Katalysatormenge kontinuierlich nachzuspeisen, und zwar zweckmäßig in die 2. Stufe in Form einer Lösung des Organotitan- oder Organozinn-Katalysators in 1,4-Butandiol, in Mengen von 0,002 bis 0,02 Gew.-% Titan bzw. Zinn, bezogen auf Terephthalsäure. Die Nachspeisung von Katalysator ist insbesondere dann notwendig, wenn durch die speziellen Verfahrensbedingungen in der 1. Stufe die Aktivität des Katalysators infolge Hydrolyse zu stark vermindert wurde.

Das Molverhältnis von Terephthalsäure zu 1,4-Butandiol in der einzuspeisenden Paste liegt zweckmäßig zwischen 1 : 0,8 und 1 : 1,7. Die Paste wird mit frischem 1,4-Butandiol bereitet, erforderlichenfalls unter Zusatz von zurückgeführtem, von Wasser und THF befreitem, 1,4-Butandiol.

Zur Erreichung des für den kontinuierlichen Prozeß vorteilhaften hohen Umsatzes der Terephthalsäure von über 90% in der 1. Stufe, bei gleichzeitig minimaler Bildung von Tetrahydrofuran, erwies es sich als notwendig, in der 1. Stufe erfindungsgemäß

- a) ein relativ hohes Einspeisemolverhältnis, bevorzugt im Bereich von 1 : 2,5 bis 1 : 3,5,
- b) eine relativ hohe Temperatur, d. h. vorzugsweise 235—250°C, und
- c) einen erniedrigten absoluten Druck, bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 0,6 bar, anzuwenden.

Die Menge 1,4-Butandiol, welche zur Einhaltung des erfindungsgemäßen Molverhältnisses erforderlich ist, setzt sich zusammen aus frischem Butandiol und aus dem Butandiol, welches in den einzelnen Stufen des kontinuierlichen Prozesses abdestilliert und nach Abtrennung von Wasser und THF in die 1. Stufe zurückgeführt wird. Das frische Butandiol kann, ehe es zur Bereitung der Paste dient, teilweise oder vollständig zur Kondensation der Dämpfe in den nachfolgenden Reaktions-Stufen verwendet werden, z. B. in Sprühkondensatoren.

Höhere als die erfindungsgemäßen Molverhältnisse anzuwenden, ist unwirtschaftlich, da sich der Energieaufwand zum Abdestillieren des Butandiols entsprechend erhöht, ohne daß damit nennenswert weniger THF im Gesamtprozeß gebildet wird.

Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur in der 1. Stufe über 250°C hinaus, treten zunehmend technische Probleme auf durch die höhere Veresterungsgeschwindigkeit bzw. zu kurze Reaktionszeit mit stärkerem Aufschäumen der Schmelze und verstärkter Sublimation der Terephthalsäure. Dadurch wird der Reaktionsablauf instabil, die kontinuierliche Rektifikation im Vakuum störanfällig und die Produktqualität schwankend.

Wir konnten feststellen, daß man bei kontinuierlichen Veresterungen und gleichem Terephthalsäure-Umsatz um so weniger Tetrahydrofuran erhält, je niedriger der absolute Druck ist. Dennoch ist es sinnvoll, erfindungsgemäß den absoluten Druck in der 1. Stufe nur auf bevorzugt 0,3 bis 0,6 bar abzusinken. Bei weiterer Reduzierung des Druckes in dieser Stufe wird es technisch aufwendig und unwirtschaftlich, die nachgeschaltete Kolonne zu betreiben und das erforderliche Vakuum unter Kondensation des THF zu erzeugen.

Der Verlauf der Vorkondensations- und der Polykondensationsreaktion ist entscheidend abhängig von den Reaktionsbedingungen in der 1. Stufe und von dem in dieser Stufe erhaltenen Veresterungsprodukt.

Die Polykondensation erfolgt in einem üblichen Polykondensationsapparat, z. B. in einem Ringscheibenreaktor gemäß der US-PS 36 17 225.

Das erfindungsgemäße kontinuierliche Verfahren wird bevorzugt in 3 Stufen durchgeführt. Es kann aber auch 2-stufig durchgeführt werden, durch Vereinen der Vorkondensation und der Polykondensation in einer Stufe, z. B. wenn ein nicht sehr hochmolekulares Polybutylenterephthalat herzustellen ist. Es kann aber auch 4-stufig durchgeführt werden, z. B. wenn 2 Vorkondensationsstufen vorgesehen werden, um eine entsprechend höhere Polyveresterung vor der anschließenden Polykondensation zu erreichen.

Die Brüden der Vorkondensations- und der Polykondensations-Stufe, welche 0,03 bis 0,06 Mole THF je Mol Terephthalsäure enthalten, werden fraktioniert kondensiert. Die leicht siedenden, d. h. die überwiegend Wasser

und THF enthaltenden Kondensate werden der Kolonne von der 1. Stufe zugeführt.

Auf diese Weise ist es möglich, das dennoch, wenn auch in vergleichsweise geringen Mengen, als Nebenprodukt anfallende relativ niedrigsiedende THF vollständig zu kondensieren und aufzuarbeiten.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele 1—24

Anhand dieser Beispiele wird gezeigt, welchen Einfluß die wichtigsten Versuchsbedingungen auf den Veresterungsverlauf bzw. Umsatz der Terephthalsäure und gleichzeitig auf die Bildung von Tetrahydrofuran (THF) haben, wenn Terephthalsäure (TA) und 1,4-Butandiol (BD) in Gegenwart eines Titan-Katalysators kontinuierlich verestert werden.

Zur Durchführung der Versuche wird zunächst das als Katalysator dienende Tetrabutyl-o-titanat in der für die Pasten-Herstellung vorgesehenen Menge 1,4-Butandiol unter Rühren und leichtem Erwärmen aufgelöst. Dieses Ti-haltige 1,4-Butandiol wird mit handelsüblicher Terephthalsäure im Molverhältnis 1,15 : 1 innig vermischt, so daß eine gut fließfähige Paste entsteht.

Als Reaktor dient ein mit Ölthermostat beheizbares ummanteltes Reaktionsgefäß aus Edelstahl mit beheiztem Deckelflansch, Rührer, Thermometerstutzen, Brüdenstutzen, Pasteneintrittsstutzen am Boden, Produktüberlauf und Vorrichtung zur portionsweisen Produktabnahme unter Kühlung des Produktes. Der Brüdenstutzen ist mit einem absteigenden Kühler und mit Wechselvorlagen verbunden, zu denen hintereinander geschaltete Kühlfallen gehören, von denen die jeweils letzte mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird, um das abgehende THF auch bei Unterdruck vollständig zu kondensieren.

Die katalysatorhaltige Paste aus TA und BD wird mit konstanter C^o-chwindigkeit in den Reaktor gepumpt, in dem sich bereits geschmolzenes Veresterungsprodukt eines vorangegangenen Versuches befindet.

Über den Pasteneingang wird zugleich das restliche 1,4-Butandiol eingespeist, so daß sich als Summe das in Tabelle I angegebene Einspeise-Molverhältnis von BD zu TA ergibt. Danach werden Temperatur und absoluter Druck eingestellt, wie in Tabelle I angegeben. Stündlich werden Veresterungsprodukt und Destillat abgenommen, ausgewogen und auf Umsatz der Terephthalsäure sowie gaschromatographisch auf THF-Gehalt untersucht. Die Versuche werden so lange gefahren, bis alle stündlichen Produkt- und Destillat-Mengen und deren Analysenzahlen konstant bleiben. Die Verweilzeiten werden unter Berücksichtigung der Produktmenge im Reaktor ermittelt.

Der Terephthalsäure-Umsatz (U) wird berechnet nach

$$U = \frac{VZ - SZ}{VZ} \cdot 100 (\%)$$

mit

VZ = Verseifungszahl (mg KOH/g) und

SZ = Säurezahl (mg KOH/g)

des Veresterungsproduktes, die von jeder Probe gemessen werden.

In Tabelle I sind die wesentlichen Bedingungen und Ergebnisse der Versuche zusammengestellt.

Tabelle I
Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz (U) der Terephthalsäure und die Bildung von Tetrahydrofuran (THF) bei kontinuierlicher Veresterung von Terephthalsäure (TA) und 1,4-Butandiol (BD) in Gegenwart des Ti-Katalysators:

Beisp. Nr.	Mole BD je Mol TA	Temp. (°C)	abs. Druck (bar)	Gew.-% Ti, bez. auf TA	Verweilzeit (min.)	U (%)	Mole THF je Mol TA
1	3,0	210	1	0,112	68	66	0,20
2	2,5	225	1	0,015	130	83	0,22
3	2,5	225	1	0,028	89	77	0,18
4	2,2	230	1	0,028	146	78	0,22
5	2,5	235	1	0,015	130	89	0,26
6	2,0	240	1	0,028	134	82	0,23
7	2,0	240	1	0,028	85	69	0,17
8	2,0	230	0,65	0,028	301	85	0,23
9	2,5	245	0,65	0,056	65	96	0,15
10	2,75	245	0,65	0,056	65	98	0,15
11	2,2	230	0,55	0,028	271	84	0,21
12	3,0	250	0,55	0,056	50	97	0,13
13	2,2	230	0,44	0,028	252	81	0,18
14	2,5	230	0,44	0,056	165	80	0,15
15	3,0	230	0,44	0,056	156	98	0,14
16	3,0	235	0,44	0,056	120	97	0,14
17	2,2	240	0,44	0,056	257	81	0,16
18	2,75	240	0,44	0,056	73	93	0,09
19	3,0	240	0,44	0,056	90	97	0,13

Tabelle I (Fortsetzung)

Beisp. Nr.	Mole BD je Mol TA	Temp. (°C)	abs. Druck (bar)	Gew.-% TL bez. auf TA	Verweilzeit (min.)	U (%)	Mole THF je Mol TA
20	3,0	240	0,44	0,056	67	95	0,09
21	3,0	245	0,44	0,056	64	97	0,10
22	3,0	245	0,44	0,056	45	94	0,08
23	3,0	250	0,44	0,056	48	96	0,09
24	3,0	240	0,36	0,056	75	95	0,08

Aus dieser Tabelle ist leicht zu entnehmen, daß nur bei Einhaltung sämtlicher in der vorliegenden Erfindung beanspruchten, bevorzugten Bedingungen für die 1. Stufe des Prozesses ein Veresterungsprodukt mit hohem Terephthalsäure-Umsatz, d. h. mindestens 90%, bei möglichst geringer THF-Bildung, z. B. unter 10 Mol% THF, bezogen auf die Terephthalsäure, erhalten wird.

Die entsprechenden Versuche bei Normaldruck (siehe Beispiele 1 bis 7) ergeben 2- bis 3fache THF-Bildungsraten schon bei wesentlich niedrigeren Umsätzen der Terephthalsäure.

Beispiele 25—32

Anhand dieser Beispiele wird gezeigt, welchen Einfluß die wichtigsten Versuchsbedingungen auf den Umsatz der Terephthalsäure und gleichzeitig auf die Bildung von Tetrahydrofuran haben, wenn Terephthalsäure und 1,4-Butandiol in Gegenwart eines Zinn-Katalysators kontinuierlich verestert werden.

Die Versuche werden in gleicher Weise wie in den Beispielen 1—24 durchgeführt mit dem einzigen Unterschied, daß an Stelle des Tetrabutyl-o-titanates der Sn-Katalysator Butylzinnssäure ($C_4H_9 \cdot SnO(OH)$) eingesetzt wird.

Die Bedingungen und Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II
Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz (U) der Terephthalsäure und die Bildung von Tetrahydrofuran (THF) bei kontinuierlicher Veresterung von Terephthalsäure (TA) und 1,4-Butandiol (BD) in Gegenwart des Sn-Katalysators:

Beisp. Nr.	Mole BD je Mol TA	Temp. (°C)	abs. Druck (bar)	Gew.-% Sn bez. auf TA	Verweilzeit (min.)	U (%)	Mole THF je Mol TA
25	2,5	230	1	0,034	200	67	0,19
26	2,5	235	1	0,048	160	80	0,18
27	2,0	230	1	0,068	90	72	0,11
28	2,0	240	1	0,068	87	81	0,12
29	2,0	245	1	0,068	84	81	0,11
30	3,0	240	0,44	0,068	86	93	0,12
31	3,0	250	0,44	0,034	84	86	0,13
32	3,0	250	0,44	0,068	85	94	0,12

Es ist festzustellen, daß auch bei Anwendung des Zinn-Katalysators der mit Abstand höchste Umsatz der Terephthalsäure bei gleicher THF-Bildungsrate erzielt wird, wenn die erfindungsgemäß bevorzugten Bedingungen eingehalten werden.

Beispiel 33

In diesem Beispiel soll eine vorteilhafte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung aufgezeigt werden. Zur Verdeutlichung dient das dargestellte Verfahrensschema. Die eingesetzten und die erhaltenen Mengenströme werden in Gewichtsteilen (Gew.-TL) angegeben.

Im Rührgefäß (4) wird eine Lösung von 4 Gewichts-% Tetrabutyl-o-titanat in 1,4-Butandiol unter Erwärmen auf ca. 80°C hergestellt und in den Vorlagebehälter (5) abgelassen.

Aus dem Silo (1) gelangen stündlich 613 Gew.-TL Terephthalsäure (TA) über die Dosiervorrichtung (2) in den Pastenmischer (6). Gleichzeitig werden stündlich 328 Gew.-TL 1,4-Butandiol (BD) aus Behälter (3) und 46 Gew.-TL der Katalysator-Lösung aus Vorlagebehälter (5) (mit 0,042 Gew.-% Titan, bezogen auf TA) in den Pastenmischer (6) eingetragen. Von hier aus werden stündlich 987 Gew.-TL der gut homogenisierten Paste (Molverhältnis 1 : 1,12) mittels Dosierpumpe (7) in den Veresterungsreaktor (8) eingespeist. Gleichzeitig werden in den Reaktor (8) 615 Gew.-TL 1,4-Butandiol (entsprechend 1,85 Mole BD je Mol TA) über Leitung (20) eingespeist, die aus den Destillatvorlagebehältern (13) und (16) der 2. und 3. Stufe sowie aus dem Kolonnensumpf (10) der 1. Stufe zurückgeführt werden.

Im Reaktor (8) wird die Terephthalsäure unter Rühren bei 240°C und einem absoluten Druck von 0,44 bar bei einer Verweilzeit von 71 min. zu 95% umgesetzt, entsprechend einer konstant bleibenden Säurezahl des Veresterungsproduktes von 23 mg KOH/g.

Die Brüden aus Reaktor (8) gelangen in die Kolonne (9), in der hauptsächlich Wasser und THF über Kopf

abgehen.

Das THF-haltige Kondensat wird destillativ aufgearbeitet.

Aus Reaktor (8) gelangt das Veresterungsprodukt in den Reaktor (11). In diesen werden über Leitung (21) stündlich noch 11 Gew.-TL der 4%igen Lösung des Katalysators in 1,4-Butandiol aus Behälter (5) nachgespeist. In Reaktor (11) erfolgt die weitere Veresterung und Vorkondensation bei 240°C und einem absoluten Druck von 40 mbar. Die Verweilzeit beträgt hier 24 min. Die Brüden dieser 2. Stufe werden im Sprühkondensator (12) kondensiert.

Das vorkondensierte Produkt gelangt schließlich in den Polykondensationsreaktor (14), in dem es bei einem Druck von 1,6 mbar und einer Verweilzeit von 165 min. unter allmählichem Anstieg der Temperatur von 240 auf 250°C polykondensiert wird. Aus Reaktor (14) wird der Polyester mittels Zahradpumpe (17) kontinuierlich ausgetragen.

Man erhält stündlich 814 Gew.-TL Polybutylenterephthalat mit einer Intrinsic-Viskosität von 1,16, gemessen in Phenol-Tetrachloräthan 60 : 40 bei 25°C.

Die Brüden aus dem Polykondensationsreaktor (14) werden im Sprühkondensator (15) kondensiert und über die Vorlage (16), zusammen mit dem Kondensat aus Vorlage (13) in den Prozeß über Leitung (20) zurückgeführt.

Die überwiegend THF und Wasser enthaltenden Kondensate aus den Vakuumaggregaten (18) und (19) werden in Kolonne (9) geleitet.

Über Kolonne (9) werden das Reaktionswasser und 35 Gew.-TL Tetrahydrofuran abdestilliert. Das sind — für den gesamten Prozeß — 0,13 Mole THF je Mol eingesetzter Terephthalsäure.

Das vorstehend beschriebene Beispiel soll keine Beschränkung bedeuten, sondern nur eine vorteilhafte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Abwandlungen können z. B. in der Wahl anderer erfindungsgemäßer Reaktionsbedingungen bestehen oder darin, daß z. B. frisches 1,4-Butandiol über Leitung (22) in den Sprühkondensator (15) gelangt oder daß Kondensat aus der Vorlage (16) über die Leitung (23) in den Pastenmischer (6) zurückgeführt wird. Auch die bereits angesprochene 2- oder 4-stufige Version des Verfahrens gehören hierzu.

Zwischen den hier genannten Reaktoren (11) und (14) kann auch ein Wärmetauscher eingesetzt werden, der es z. B. erlaubt, die Polykondensation bei tieferer Temperatur zu beginnen als die Temperatur der vorgeschalteten Reaktionsstufe.

Die erfindungsgemäß erhaltenen Polybutylenterephthalate können z. B. durch Spritzguß oder Extrusion zu Formkörpern verarbeitet werden. Sie können mit anderen Polymeren vermischt, mit Pigmenten eingefärbt und mit weiteren Zusätzen versehen werden, z. B. mit Glasfasern oder/und mit Flammenschutzmitteln. Sie sind auch zur Herstellung von Fasern und Folien geeignet.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)